

ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE THEREWITH

Publication number: JP10036431

Publication date: 1998-02-10

Inventor: OGURI MOTOHIRO; OKADA HISANORI; KOIE YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00

- European:

Application number: JP19960196401 19960725

Priority number(s): JP19960196401 19960725

Report a data error here

Abstract of JP10036431

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene trimerization catalyst which can give 1-hexene useful as a comonomer for a linear low-density polyethylene at good efficiency by combining a specified chromium-containing solid substance with a pyrrole- containing compound and an alkylmetal compound. **SOLUTION:** This catalyst comprises a chromium-containing solid substance (A) which is obtained by impregnating an inorganic oxide with a chromium compound and calcining the product and in which the chromium compound is in the form of an oxide, a pyrrole-containing compound (B) and an alkylmetal compound (C). It is prepared by using components A, B and C as the starting materials and bringing them into contact with each other in a solvent. The temperature at which these three components are brought into contact with each other is -100 to 250 deg.C, desirably 0-200 deg.C. The time necessary to prepare the catalyst system is 0min to 24hr, desirably 0min to 2hr.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-36431

(43)公開日 平成10年(1998)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I		技術表示箇所
C 0 8 F	4/89	M F G	C 0 8 F	4/89	M F G
	10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平8-198401

(22)出願日 平成8年(1996)7月25日

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小栗 元宏
三重県四日市市別名6-7-8

(72)発明者 岡田 久則
三重県四日市市垂坂町368-1

(72)発明者 鯉江 孝之
三重県員弁郡東員町城山2-28-14

(54) [発明の名称] エチレンの三量化触媒およびこれを用いたエチレンの三量化方法

(57)【要約】

【課題】 エチレンの三量化反応によりLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ安価なCr原料から調製でき、しかも取り扱いの容易な工業的に有利な触媒系を提供する。

【解決手段】 (A)クロム化合物を無機酸化物に担持し、次いで焼成して得られるクロム含有固体物質であって、担持したクロム化合物が酸化物を形成することを特徴とするクロム含有固体物質と(B)ヒロール含有化合物及び(C)アルギル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)クロム化合物を無機酸化物に担持し、次いで焼成して得られるクロム含有固体物質であって、担持したクロム化合物が酸化物を形成すること特徴とするクロム含有固体物質と (B)ピロール含有化合物及び (C)アルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】 アルキル金属化合物が下記一般式(1)
 $R_p M X_q$ (1)

(式中、 p は $0 < p \leq 3$ の数であり、 q は $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $p+q$ は1~3の数である。 M はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロン又はアルミニウムを表し、 R は炭素数1~10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、 X は水素原子、アルコキシ基、アール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンであることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】 請求項1又は2に記載されたエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化化すること特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒、およびこれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造しうるエチレンの三量化触媒、およびこれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、クロム系触媒を用いることは公知である。例えば、Journal of Catalysis, 47, 197 (1977)及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、アルミノキサンとジメトキシエタン等のエーテル化合物類からなる触媒が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、アルキル金属化合物からなる触媒系が、又特開平8-59732号公報には、クロム化合物、イミド化合物及びアルキル金属化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、Journal of Catalysis, 47, 197 (1977)および特開昭62-265237号公報に記載の方法では、触媒活性が十分でなく、またそのクロム系触媒は、前記触媒原料を共通の脂肪族炭化水素溶媒に溶解混合してなる均一触媒であることから、原料であ

るクロム化合物は溶媒に溶解できることが必須であり、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサンエーテル)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(IV)テトラブトキシド等の高価な特定のクロム化合物を必要とするという問題があった。

【0004】また、特開平6-239920号公報および特開平8-59732号公報に記載の触媒は、触媒活性を著しく改善している点では優れているが、前記と同様に、均一触媒が故に前記のような高価なクロム化合物を必要とする問題があった。また、これらの触媒は非常に不安定であるため、その取扱いが容易でなく、触媒調製方法や触媒の保存安定性の面等、運転管理上問題が多い。

【0005】一方、クロム系の固体触媒として、特開平3-128904号公報には、ピロリドとエーテルを配位子にもつクロム錯体と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた生成物をアルミノホスフェート等の無機酸化物に担持した触媒が開示されている。しかし、触媒活性が低く、またピロリドとエーテルを配位子にもつクロム錯体を触媒の構成成分として使用するため、ピロール含有化合物から得られる金属ピロリドとクロム化合物との反応工程および得られたクロム錯体の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、ピロリドとエーテルを配位子にもつクロム錯体は、酸素や水分に対して極めて不安定な物質であるため、その取扱いが容易ではないという問題があった。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はエチレンの三量化反応によりLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ安価なC₄原料から調製でき、しかも取り扱いの容易な工業的に有利な触媒系を提供することにある。また、上記エチレンの三量化触媒を用いて行うエチレンの三量化方法に関する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、特定のクロム含有固体物質とピロール含有化合物およびアルキル金属化合物からなる触媒を用いてエチレンの三量化反応を行うと非常に高い活性で三量化反応が進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、(A)クロム化合物を無機酸化物に担持し、次いで焼成して得られるクロム含有固体物質であって、担持したクロム化合物が酸化物を形成することを特徴とするクロム含有固体物質と (B)ピロール含有化合物及び (C)アルキル金属化合物からなるエチレンの三量化触媒、およびこの触媒の存在下にエチレンを三量化する方法に関する。

【0009】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0010】本発明において使用されるクロム含有固体

物質は、中圧型のエチレン重合触媒として広く知られている「フィリップス触媒」と称される固体物質であり、クロム化合物を無機酸塩に溶解し、次いで焼成することにより得ることができる。このフィリップス触媒の例は、*Journal of Catalysis*, 7, 348 (1982)、*ibid.*, 82, 98 (1983)、*ibid.*, 83, 346 (1983)、*Advanced in Catalysis*, 37, 47 (1985) に報告されており、これらは本発明の参考になる。一般に、フィリップス触媒のクロムは少なくとも1部が6価の原子価を有する酸化状態を呈している。

【0011】本発明においては、エチレンの重合触媒用途のクロム含有固体物質、即ち吸脱が容易で、しかも入手の容易な公知のフィリップス触媒を後記のピロール含有化合物およびアルキル金属化合物と組み合わせることで、エチレンの重合ではなく、エチレンの三量化に活性な触媒になることは非常に興味深いと言える。また、クロム含有固体物質は反応溶媒に溶着があることから、触媒の分離除去が容易である等の利点もある。

【0012】本発明の無機酸化物としては、特に限定するものではないが、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化スズ、シリカアルミナ、ゼオライト、粘土鉱物等はいずれの混合物等の無機酸化物、フッ化アルミ等のハロゲン変性無機酸化物、又はアルミナフォスフェート、フォスフェートシリカ、アルミナをリン酸で処理し焼成したものの等の含リン無機化合物等が挙げられる。これらのうち触媒活性や入手の面から、シリカが好ましく用いられる。

【0013】また、クロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロムのアルキル化合物、アリーノ錯体、アルコキシレート、β-ジケトナート塩、β-ケトエステル化合物、アミド化合物、ハロゲン化合物、オキシハロゲン化合物、カルボン酸、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、カルボニル化合物及び酸化物等が挙げられ、具体的には、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ケアール)、二クロム(ⅠⅠ)テトラキス(ケアール)、クロム(Ⅳ)テトakis(トメチルシリルメチル)、クロム(Ⅱ)ビス(ペンゼン)、クロム(Ⅳ)テトラエトキシシ、クロム(Ⅳ)テトラプロポキシシ、クロム(Ⅳ)テトラブタキシシ、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(トリオロアセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ヘキシルアセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ⅠⅠ)トリス(2, 6, 6-トリメチル-3, 5-ヘプタジジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(1, 3-ブタジジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(2-メチル-1, 3-ブタジジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(ペンジジオナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(ⅠⅠⅠ)

トリス（ジメチルアミド）、クロム（ⅠⅠ）トリス（ジシクロヘキシルアミド）、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（アセテート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（プロピオエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ブチレート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（2-エチルヘキサエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（イソオクタート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（オキシシ—2—エチルヘキサエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ネオペンタエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ラウレート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ステアレート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（オレエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ベンエート）、クロム（ⅠⅠⅠ）トリス（ナフエート）、硝酸クロム、硫酸クロム、過塩素酸クロム、クロムヘキサカルボレート、三酸クロム、重クロム酸クロム、クロム酸アミニウム、ジ—tert—ブチルクロムエー等が挙げられる。これらのうち取扱い易さや経済性の面からクロムの酸化物や無機酸化物がよく用いられる。さらに好ましくは三酸クロムまたは酢酸クロムが用いられる。また、前記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0014】クロム化合物や無機酸化物に担持するものは、含炭法、イオン交換法、共沈法、沈着法、混練り法、昇昇等の公知の方法で得られ、使用するクロム化合物や無機酸化物の種類によって適当な方法を用い、担持するクロムの量は、無機酸化物に対するクロム原子の重量％で、0.01~10重量％であり、好ましくは、0.1~5重量％、さらに好ましくは、0.3~3重量％である。

【0015】本発明においては、このようにして得られたクロム化合物を担持した担体酸化物を、さらに焼成して、本発明のクロム含有固体物質を得る。焼成時の雰囲気は、特に限定されるものではないが、例えば、酸素、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガス雰囲気であり、好ましくは酸素を含有する雰囲気中で、より好ましくは空気中である。酸素を含有する雰囲気中で焼成を行なうと、担持したクロム化合物が酸化物を形成しやすく、また酸化物の量と少なとも一部が6価状態になりやすい。

【0016】焼成時の温度条件は、特に制限するものではないが、400～1000℃、好ましくは500～900℃で行う。焼成温度が400℃未満の場合は、保持したクロム化合物が酸化物を形成しない、あるいは形成してもその酸化物の一部が6価状態に転化せず、エチレンの三量化懸架を構成する活性なクロム含有固体物質を得ることができない。一方、焼成温度が1000℃を超える場合にはクロム含有固体物質の調製に用いた無機酸化物が変質し、活性なクロム含有固体物質を得ることになる。

ができず好ましくない。また、焼成時間は5分～100時間、好ましくは30分～10時間行なう。なお、焼成のすべての操作は水分を避けて行うことが望ましく、さらに流動状態で行なうのが好ましい。

【0017】このように調製した本発明のクロム含有固体物質は、担持したクロム化合物が酸化物を形成し、しかもそのクロムの酸化物の少なくとも一部が価状態にあり、さらにクロムが無機酸化物と化学結合により固定化された構造をとっており、これは後記のエチレン三量化触媒の構成成分として重要な特徴である。

【0018】本発明においては、上記の如く調製されたクロム含有固体物質は、さらに所望に応じて還元雰囲気下で処理が行われる。還元雰囲気下での処理により後記のエチレン三量化触媒は触媒活性がさらに向上する等の効果が認められる。

【0019】ここで、還元雰囲気下での処理とは、クロム含有固体物質を還元性雰囲気下さらすことを意味し、例えば、還元性ガスの存在下で、クロム含有固体物質を気相あるいは液相で処理することを言う。還元性ガスとしては、還元性をもっていれば特に限定するものではないが、例えば一般化炭素、水素、およびエチレンやプロピレン等のオレフィン類が挙げられる。

【0020】還元雰囲気下での処理として、前記気相処理においては、還元性ガス流下での焼成処理が挙げられる。焼成処理条件は、特に制限するものではないが、温度は200～500℃、好ましくは250～450℃で、また時間は5分～100時間、好ましくは30分～10時間行なう。また、還元処理時の圧力は特に制限されない。焼成時は十分に乾燥した還元性のガスを用い、流動状態で行なうのが好ましい。

【0021】また、前記の液相処理においては、クロム含有固体物質を適当な有機溶媒に懸濁して、還元性ガスで混合することにより行われる。この混合条件は、特に制限するものではないが、温度は0～300℃、好ましくは50～200℃で、また時間は5分～100時間、好ましくは30分～10時間行なう。また、還元処理時の圧力は特に制限されないが、通常、絶対圧で0～100kg/cm²であり、好ましくは0～70kg/cm²である。還元性ガスには、還元処理に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、還元雰囲気下での処理のすべての操作は、空気及び水分を避けて行うことが望ましい。これらの条件下で、クロム含有固体物質に含まれる6価状態のクロムの少なくとも一部はこれより低い原子価状態に還元され、前記効果を発現する。

【0022】ここで、後記のエチレンの三量化反応条件は、エチレンが存在することから還元雰囲気下にある。従って、エチレンの三量化触媒の一構成成分であるクロム含有固体物質は、実質的に還元性雰囲気下にさらされており、クロム含有固体物質に含まれる6価状態のクロム

の少なくとも一部はこれより低い原子価状態に還元される。故に、必ずしも前記還元処理を行わなくとも高い触媒活性を示すことができる。

【0023】本発明において使用されるビロール含有化合物は、ビロール環構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、例えば、ビロール、2、5-ジメチルビロール、3、4-ジメチルビロール、2，4-ジメチル-3-エチルビロール、3，4-ジクロロビロール、2，3，4，5-テトラクロロビロール、2-アセチルビロール、3-アセチル-2，4-ジメチルビロール、ビロール-2-カルボン酸、ビロール-2-カルボキシルデヒド、エチル-2，4-ジメチル-5-（エトキシカルボニル）-3-ビロール-プロピオネート、エチル-3，5-ジメチル-2-ビロールカルボキシレート、テトラヒドロインドール等のビロール類、リチウムビロリド、ナトリウムビロリド、カリウムビロリド、セシウムビロリド、ジエチルアルミニウムビロリド、エチルアルミニウムジビロリド、アルミニウムトリビロリド、ジイソブチルアルミニウムビロリド、ナトリウム-2，5-ジメチルビロリド、カリウム-2，5-ジメチルビロリド、セシウム-2，5-ジメチルビロリド、ジエチルアルミニウム-2，5-ジメチルビロリド、エチルアルミニウムビス（2，5-ジメチルビロリド）、アルミニウムトリ（2，5-ジメチルビロリド）、ジイソブチルアルミニウム-2，5-ジメチルビロリド等の金属ビロリド類が挙げられる。これらのうち触媒活性や入手の面からビロール類が好ましく用いられ、さらに好ましくはビロールまたは2，5-ジメチルビロールが用いられる。これらビロール含有化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、ビロール含有化合物は触媒調製時に積極的に加えてもよいし、あるいは触媒調製の際に系内で生成させてもよい。

【0024】ビロール含有化合物の使用量は、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子1モルに対して0.1～1.000モル当量であり、好ましくは0.5～5.000モル当量、より好ましくは1～300モル当量である。ビロール含有化合物の使用量がクロム原子1モルに対して0.1モル当量未満の場合は三量化反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1.000モル当量を超える場合には触媒活性が低下する傾向があり経済的に好ましくない。

【0025】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(1)

$$R_q M X_q \quad (1)$$
 の式中、pは0<p≤3の数の数であり、qは0≤q<3の数であって、しかもp+qは1～3の数の数である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウム

を表し、Rは炭素数1～10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミノキサンが好適なものとして挙げられる。

【0026】上記一般式(1)において、炭素数1～10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0027】なお、上記一般式(1)において、 M がAlで、 p と q がそれぞれ1、5のとき、 $\text{AlR}_{1.5}\text{X}_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $\text{Al}_{1.5}\text{R}_x\text{X}_y$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0028】上記一般式(1)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルエチルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0029】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまゝ、又は有機溶媒の希釈溶液に水と接触させる方

法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は1:0.4～1:1.2、好ましくは1:0.5～1:1.0である。

【0030】これらのアルキル金属化合物のうち入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るものならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0031】アルキル金属化合物の使用量は、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子1モルに対して0.1～1.0、0.00モル当量であり、好ましくは3～3.0、0.00モル当量、より好ましくは10～2.0、0.00モル当量である。

【0032】本発明のエチレンの三量化触媒は、前記のクロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルキル金属化合物を原料として、溶媒中で投与することにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応原料であるエチレンの存在下にクロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルキル金属化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量化反応を開始する方法、またはクロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルキル金属化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1)クロム含有固体物質、アルキル金属化合物、ピロール含有化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム含有固体物質、ピロール含有化合物及びエチレンを導入する、(3)クロム含有固体物質、ピロール含有化合物を含む懸濁液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及びピロール含有化合物を含む溶液にクロム含有固体物質及びエチレンを導入する、(5)クロム含有固体物質を含む懸濁液にアルキル金属化合物、ピロール含有化合物及びエチレンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1)クロム含有固体物質及びピロール含有化合物を含む懸濁液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及びピロール含有化合物を含む溶液にクロム含有固体物質を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム含有固体物質及びピロール含有化合物を導入する、(4)クロム含有固体物質を含む懸濁液にピロール含有化合物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0033】この触媒系を調製する際の、クロム含有固体物質の使用量は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子に換算して0.001マイクモル〜100ミリモル、好ましくは0.01マイクモル〜10ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物や副生成物、例えば、1-ヘキセン、デセン等のオレフィン類を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0034】また、クロム含有固体物質、ピロール含有化合物及びアルキル金属化合物を接触させる際の温度は−100〜250℃、好ましくは0〜200℃である。触媒系の調製時間は特に制限されず、0分〜24時間、好ましくは0分〜2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0035】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム含有固体物質、ピロール含有化合物及びアルカリ金属化合物からなる触媒系に、更にハロゲン化物を添加し、エチレンの三量化触媒として供される。ハロゲン化物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0036】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)



〔式中、iは0〜4の整数であり、jは0〜1の整数であり、またkは1〜4の整数である。R'は水素又は炭素数1〜20の炭化水素を表し、M'は周期律表第I A、II A、VII I、II B、III B、IV B若しくはV B族の元素を表し、X'はハロゲン原子より選ばれた少なくとも1種以上を表す〕で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0037】一般式(2)のハロゲン化物としては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプタクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルプロミド、プロピルプロミド、ブチ

ルプロミド、アミルプロミド、ヘキシルプロミド、エチルヘキシルプロミド、ノニルプロミド、セチルプロミド、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロロブテン、シクロヘキシルプロミド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、ジブロモベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ヨウ化スズ、三塩化リチウム、五塩化リチウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジブチルアルミニウムアイオグaid、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオグaid、エチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオグaid、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、メチルジクロシラン、トリブチルチンクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチンクロリド、ジフェニルチンジクロリド、フェニルチントリクロリドが挙げられる。これらのうち最扱い易さや経済性の面から塩素化合物が好ましく用いられ、より好ましくはジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、塩化第二スズ、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0038】ハロゲン化物の添加時期は、クロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルカリ金属化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子1モルに対して0.2〜5、0.00モル当量であり、好ましくは0.05〜2、0.00モル当量、より好ましくは1〜1、0.00モル当量である。

【0039】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルカリ金属化合物からなる触媒系に、更にルイス酸を添加し、エチレンの三量化触媒として供される。ルイス酸の共存

により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0040】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3) $M(Ar)_3$ (3)

(式中、1は2～4の整数であり、Mは周期律表第ⅠB、ⅡB又はⅢB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた少なくとも一種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0041】一般式(3)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のハロゲン化合物と混合して用いることも可能である。

【0042】ルイス酸の添加時期は、クロム含有固体物質、ピロール含有化合物およびアルキル金属化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接添加してもよい。またこのルイス酸の使用量は、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子1モルに対して0.1～2,000モル当量であり、好ましくは0.5～1,500モル当量、より好ましくは1～1,000モル当量である。ルイス酸の使用量がクロム原子1モルに対して0.1モル当量未満の場合はエチレンの三量化活性が十分得られない。一方、使用量がクロム原子1モルに対して2,000モル当量を超える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0043】このようにして調製されたエチレンの三量化触媒を用いてエチレンの三量化反応を行なう。本発明においてクロム含有固体物質の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で懸濁し、三量化反応液1リットルあたり、クロム含有固体物質に含まれるクロム原子で換算して0.001マイクログラム～100ミリモル、好ましくは0.01マイクログラム～10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0044】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、絶対圧で0.3、0.00kg/cm²であり、好ましくは0.3～3.00kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5分～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0045】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。三量化反応終了後、未反応のエチレンが分離され、次いで反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させる。失活したクロム含有固体成分は公知の分離方法、例えば遠心分離等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0046】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

100mlのガラスフラスコに、シリカ(表面積300m²/g、細孔容積1.6ml/g、300℃で5時間焼成)20gを入れ、酢酸クロム水溶液をシリカに対して、クロム原子の重量が1.0重量%になるように加え、室温下で1時間攪拌混合した。この懸濁液を蒸発乾燥して、酢酸クロムを含浸保持した固体物質を得た(以下、この固体物質をCr-1と称する)。

【0047】この固体物質5gを石英管に詰め、800℃で5時間、空気流下で焼成処理してクロム含有固体物質を得た(以下、この固体物質をCr-2と称する)。この固体物質に含まれる有機物の定量分析をCHN分析計により行ったが、有機物は含まれなかった。

【0048】温度計、触媒フィード管および攪拌装置を備えた内容積1Lのステンレス製耐圧反応容器を120℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記のクロム含有固体物質(Cr-2)を50mg、さらに0.368mol/Lのピロール/シクロヘキサン溶液0.27mlと乾燥したシクロヘキサン350mlを反応容器胴部に仕込んだ。一方、触媒フィード管に1.2mmol/Lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液5.4mlと乾燥したシクロヘキサン50

mlを仕込んだ。

【0049】反応容器を120℃に保持したまま、攪拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を反応容器胴側に導入し、エチレンの三量化を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を噴霧して圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0050】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に

含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾燥、減圧下で乾燥(1mmHg, 100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0051】実施例2

112mmol/Lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を6.1mlに代え、また20mmol/Lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液1.0mlを触媒フィード管にさらに加えたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0052】比較例1

エチレンの三量化反応において、ビニール含有化合物を用いなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

触媒系		実施例1	実施例2	比較例1
Cr原料		Cr-2	Cr-2	Cr-2
mg		50	50	50
Cr金属換算 μmol		9.6	9.6	9.6
ビニール含有化合物		DMP	DMP	-
μmol		99	99	-
アルキル金属化合物		i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al
μmol		600	680	600
ハロゲン化物		-	GeCl ₄	-
μmol		-	20	-
反応条件				
反応温度 °C		120	120	120
エチレン圧 kg/cm ²		40	40	40
反応時間 分		30	30	30
結果				
触媒活性	kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間	24.2	44.6	<0.1
液体	wt%	83.5	90.2	0.8
固体(PE)	wt%	16.5	9.8	99.2
液体中の	wt%			
生成物分布				
C4		6.3	0.4	0.0
C6		83.0	93.6	1.7
C8		2.6	0.6	0.0
C10		4.7	3.3	2.2
C12+		3.4	2.1	86.1
C6純度	wt%	90.6	93.4	>99.9

(注) DMP: 2,5-ジメチルピロール、C4:ブテン、C6:ヘキセン、C8:オクテン、C10:デセン、C12+:ドデセン以上の高級オレフィン、PE:ポリエチレン、C6純度=(1-ヘキセン/全ヘキセン)×100

【0054】

【発明の効果】本発明者によれば、クロム化合物を無機酸化物に担持し、次いで煨成して得られるクロム含有固体物質であって、担持したクロム化合物が酸化物を形成し、しかもそのクロムの酸化物の少なくとも一部が6価状態にあることを特徴とするクロム含有固体物質とビニ

ール含有化合物およびアルキル金属化合物からなる触媒を用いてエチレンの三量化反応を行うと非常に高い活性で三量化反応を行うことができると共に、反応終了後、使用した触媒のクロム成分の除去を容易に行うことができる。